

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-300210

(43)Date of publication of application : 12.12.1990

(51)Int.Cl.

C08F 20/06

C08F 2/44

C08F 20/06

(21)Application number : 01-121685

(71)Applicant :

MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1989

(72)Inventor :

YOSHINAGA KENJI

NAKAMURA TOSHIKO

ITO KIICHI

(54) PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORPTIVE POLYMER.

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a water-insoluble, highly water-absorptive polymer of a strong gel strength in good reproducibility by polymerizing a water-soluble monomer based on acrylic acid (alkali metal salt) in the presence of a hypophosphorous compound.

CONSTITUTION: A highly water-absorptive polymer is obtained by adding a hypophosphorous compound, for example, sodium hypophosphite (in an amount of addition of desirably 100-2000ppm) to the reaction system in polymerizing a monomer prepared by neutralizing 50-95mol% of the carboxyl groups of a water-soluble monomer based on acrylic acid or its alkali metal salt desirably acrylic acid, with sodium hydroxide in the presence of a crosslinking agent and a radical polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-300210

⑨ Int. Cl.³C 08 F 20/06
2/44
20/06

識別記号

MLN A
MCQ
MLP

庁内整理番号

8620-4 J
8215-4 J
8620-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 高吸水性ポリマー製造法

⑮ 特 願 平1-121685

⑯ 出 願 平1(1989)5月16日

⑰ 発 明 者 吉 永 憲 司 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成品研究所内

⑱ 発 明 者 中 村 俊 子 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成品研究所内

⑲ 発 明 者 伊 藤 喜 一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成品研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性ポリマーの製造法

2. 特許請求の範囲

アクリル酸及びそのアルカリ金属塩を主成分とする水溶性モノマーを重合させて高吸水性ポリマーを製造するに際して、重合時に次亜リン酸化化合物を共存させることを特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

＜産業上の利用分野＞

本発明は、高吸水性ポリマーの製造法に関するものである。

本発明で得られる高吸水性ポリマーは、純水に対する吸水能力はもちろん、生理食塩水、人工尿等の種々の電解質水溶液に対しても、従来にはな

い吸水能力を示し、しかもゲル強度が強いため、各種の吸水材料、特に、衛生材料分野に対して有利に使用することができる。

＜従来技術＞

近年、高吸水性ポリマーは、生理用品や紙おむつ等の衛生材料分野のみならず、止水剤、結露防止材、さらに鮮度保持材、溶剤脱水材等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも実用化されつつあり、今後、応用範囲はさらに拡大されていくと思われる合成ポリマーである。

この種の高吸水性ポリマーとしては、澱粉・アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロース架橋体、ポリアクリル酸(塩)架橋体、アクリル酸(塩)・ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンオキサイド架橋体等が知られている。

一般的に高吸水性ポリマーの吸水能力は概念的に次式で表わされる。

イオンの浸透圧+高分子電解質の水との親和力
吸水能力— 架橋密度

すなわち、架橋密度が小さいほど、吸水能力は大きくなる傾向にあるが、原料としてアクリル酸及びそのアルカリ金属塩を主成分とするアクリル酸系モノマーを使用して高吸水性ポリマーを製造すると、たとえ架橋剤を使用しなくても自己架橋が過度に進行して、吸水能力が低下してしまうという問題点がある。

この問題点に対しては、重合条件を温和にすることにより、ある程度自己架橋を抑制し、吸水能力の低下をおさえることはできるが、重合条件の微妙なコントロールが必要になり、工業的な安定生産を考慮した場合、再現性等に問題が生じる。

すなわち、アクリル酸系モノマーを原料として高吸水性ポリマーを製造する場合、自己架橋という構造上十分に説明されていない部分が、吸水能力、再現性等に対しての障壁となっている。

<効果>

本発明によって製造される高吸水性ポリマーは、純水に対する吸水能力はもちろん、生理食塩水、人工尿等の種々の電解質水溶液に対しても、従来にはない吸水能力を示し、しかもゲル強度が強いものである。又、再現性も良好である。

〔発明の具体的説明〕

<モノマー>

本発明において重合させるべきモノマーは、アクリル酸及びそのアルカリ金属塩等に代表される自己架橋が起こりやすいアクリル酸系モノマーを主成分として含有するものである。ここで言うアルカリ金属塩とは、アクリル酸のカルボキシル基を、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、で中和させて得られた塩のことである。生成ポリマーの性能、価格等の面からいえば、アクリル酸を水酸化ナトリウムにて中和した塩が特に好ましく用いられる。

アクリル酸系モノマーの中和度は任意であるが、

<要旨>

本発明は、吸水能力が飛躍的に大きく、かつゲル強度も強いポリアクリル酸（塩）系高吸水性ポリマーを、再現性良く製造する方法を提供しようとするものである。

本発明者等は、前記の問題点を解決する目的で種々検討を重ねた結果、ポリマーの重合時に次亜リン酸化合物を共存させることにより、自己架橋が制御されて、純水はもちろん、種々の電解質水溶液に対しても、従来にはない吸水能力を示し、しかも、ゲル強度が強い高吸水性ポリマーが再現性良く得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明による高吸水性ポリマーの製造法は、アクリル酸及びそのアルカリ金属塩を主成分とする水溶性モノマーを重合させるに際して、次亜リン酸化合物を共存させること、を特徴とするものである。

生成高吸水性ポリマーの性能のトータルバランスを考える場合には、アクリル酸系モノマー様品中の全カルボキシル基の50～95モル%が中和されていることが、特に好ましい。

このような主成分としてのアクリル酸及びそのアルカリ金属塩には、例えばメタクリル酸（塩）、マレイン酸（塩）、イタコン酸（塩）、アクリルアミド、2-アクリルアミド・2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のコモノマーを少量共重合させることもできる。

また、上記アクリル酸系モノマーには、架橋剤成分を併用することもできる。架橋剤成分としては、分子内に二個以上の重合性不飽和基を有し、かつ前記アクリル酸系モノマーと共重合性を示す水溶性化合物、例えばN, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-メチレンビスメタクリルアミド等のビスアクリルアミド類、エチレンジアミン（メタ）アクリレート、ポリエチレン

グリコールジ(メタ)アクリレート等の長鎖ジアクリレート類等が一般的であり、且つ好ましい。

上記架橋剤成分は、モノマー水溶液に対して、約0.001~0.5重量%、好ましくは約0.005~0.3重量%、の範囲で用いるのが適当である。

本発明に於いては、自己架橋がコントロールされるので、吸水能力は架橋剤の添加量によりほぼ決定される。よってより再現性良く目的とする高吸水性ポリマーを得ることができる。

<ラジカル重合開始剤>

本発明に従って高吸水性ポリマーを製造する場合にはラジカル重合開始剤を用いるのが普通である。本発明の製造法に於いて用いられるラジカル重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤、例えば、過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩や、2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)塩酸塩等のアゾ系開始剤が好ましい。これらの水溶性ラジカル開始剤は混合して使用しても良いし、又、例えば、亜硫酸塩のよ

うな還元性物質や、アミン類等を組合せてレドックス型の開始剤にして使用することも可能である。過硫酸塩等は、モノマー水溶液に対して、通常は約0.001~5.0重量%、好ましくは約0.01~1.0重量%、の範囲で用いるのが適当である。

<次亜リン酸化合物>

本発明による高吸水性ポリマーの製造法は、重合時に次亜リン酸化合物を共存させることを一つの主要な特徴とするものである。

本発明における次亜リン酸化合物としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸バリウム、次亜リン酸アンモニウム等が一般的であり、且つ好ましい。

しかし、その他の金属塩も同様に使用でき、且つ2種以上の混合使用もさしつかえない。本発明における次亜リン酸化合物の作用は、未だ十分に解明されてはいないが、アクリル酸系モノマーの重合に於いて本来的に生ずる自己架橋の制御に何

であることが好ましい。

次亜リン酸化合物は、いずれの重合方法に於いても、モノマー水溶液を調製する段階で添加するのが普通である。次亜リン酸化合物の添加量は、モノマー濃度や中和度にも依存するが、一般的に、モノマー水溶液中の濃度として、10~10,000ppm程度、好ましくは、100~2,000ppm、である。

(実験例)

以下の実験例は、本発明をより詳細に説明するためのものである。尚、高吸水性ポリマーの吸水能力及びゲル強度は次の様にして測定した。

吸水能力

(1) 高吸水性ポリマー0.2gを1000gの純水に入れ、マグネッスターで攪拌しながら1時間吸水させる。吸水後、100メッシュのフルイで自然濾過し、濾液重量を測定する。下式より高吸水性ポリマー1gが吸水した純水の重量を吸水能とした。

アクリル酸およびそのアルカリ金属塩の溶液中での濃度は、20~80%、特に30~60%、

特開平2-300210(4)

$$\text{吸水能(純水)} = \frac{\text{純水の重量(g)} - \text{濾液重量(g)}}{\text{高吸水性ポリマー重量(g)}} \\ (\text{g/g} \cdot \text{ポリマー})$$

(2) 高吸水性ポリマー1gを400メッシュのナイロン袋(10cm×10cmの大きさ)に入れ、1リットルの0.9%生理食塩水に1時間浸漬する。その後、ナイロン袋を引き上げ、15分水切り後、重量測定をし、ブランク補正をして、高吸水性ポリマー1gが吸収した0.9%生理食塩水の重量を吸水能力とした。さらに、0.9%生理食塩水を人工尿に代えて、同様の吸水能力を測定した。

ゲル強度

高吸水性ポリマー0.5gに純水100gを吸水させ(200倍吸水)、吸水後のゲルをレオメーター(不動工業NHR-2002J型)にて、セルがゲル中に入り込む時点の力をゲル強度とした。

重合例A

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入口を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、

応させた後、攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、80~90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした粉末ポリマー40gが得られた。

重合例B

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入口を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン121gを入れ、ソルビタンモノステアレート0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹込み、溶存酸素を追い出した。

別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸30gを外部より氷冷しながら、これに水48.74gに溶解させた12.3gの純度95%の水酸化ナトリウムを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として、40重量%に相当する。次いで、所定量の架橋剤

シクロヘキサン121gを入れ、ソルビタンモノステアレート0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹込み、溶存酸素を追い出した。

別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸30gを外部より氷冷しながら、これに水79.65gに溶解させた12.3gの純度95%の水酸化ナトリウムを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として、30重量%に相当する。次いで、所定量の架橋剤及び過硫酸カリウム0.104gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹込んで溶存酸素を追い出した。

前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後75℃に達した。次いで、その内温を60~65℃に保持し、かつ攪拌しながら3時間反応させた。尚、攪拌は250rpmで行ない3時間反

及び、過硫酸カリウム0.104gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹込んで溶存酸素を追い出した。

前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後75℃に達した。次いで、その内温を60~65℃に保持し、かつ攪拌しながら3時間反応させた。尚、攪拌は250rpmで行ない3時間反応させた後、攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、80~90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした粉末ポリマー40gが得られた。

重合例C

アクリル酸30gを容量100mlのフラスコに

入れ、氷冷しなから攪拌下に22.6重量%の水酸化ナトリウム水溶液58.7gを滴下して、アクリル酸の80%を中和させた。次いで、これに過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌して室温で溶解させた。

別に、予め系内を窒素ガス置換した還流冷却器付きの500mlフラスコにシクロヘキサン163.4g及びソルビタンモノラウレート1.9gを仕込み、室温で攪拌して界面活性剤を溶解させた後、前記のフラスコ内容物を滴下して懸濁させた。再び系内を窒素ガスで十分に置換した後、昇温して油浴温度を55~60℃に保持しながら、3時間反応させた。生成した重合液を減圧下で蒸発乾燥することにより、微粒状の乾燥ポリマーを得た。

重合例D

攪拌機、還流冷却機、滴下ロート、窒素ガス導入管を付した500mlの四つ口丸底フラスコにn-ヘキサン228mlを入れ、ソルビタンモノステアレート1:8gを添加して溶解させた後、窒素

ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

別に容量300mlのコニカルビーカー中で、アクリル酸30gを外部より氷冷しながら、これに水39gに溶解した13.1gの純度95%の水酸化ナトリウムの水溶液を加えて、カルボキシ基の75%を中和した。水相中のモノマー濃度は45重量%であった。次いで、過硫酸カリウムの0.1gを加えて溶解したのち、窒素ガスを吹き込んで、溶存する酸素を追い出した。

前記の四つ口丸底フラスコの内容部に、この容量300mlのコニカルビーカー内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスを少量ずつ導入しながら、油浴により、フラスコの内温を60~65℃に保持しながら、6時間反応を行なわせた。

反応後、攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降した。n-ヘキサンを減圧下で留去し、残った湿潤ポリマーを80~90℃の温度で減圧下で乾燥させたところ、さらさらとした粉末ポリマー40gが得られた。

重合例E

アクリル酸ナトリウム74.95モル%、アクリル酸25モル%及び架橋剤0.05モル%からなるアクリル酸塩系モノマーの43%水溶液100gを、過硫酸アンモニウム0.015g及び亜硫酸水素ナトリウム0.005gを用いて窒素雰囲気中65℃で静置重合してゲル状含水ポリマーを得た。この含水ポリマーを減圧下で110℃にて乾燥させた後、ミキサー型粉砕機で粉砕して、粉末状ポリマーを得た。

重合例F

アクリル酸30gを脱イオン水9.24gに加えさらに中和剤として純度85%の水酸化カリウム20.6g及び所定量の架橋剤とを順次に添加して濃度70重量%のアクリル酸カリウム水溶液(中和度75%)を調製した。

この水溶液を70℃に保温し、これに水1.0gに2, 2'-アソピス(2-アミノプロパン)二塩塩0.208gを溶解した溶液を加え、直ちに内径約10cmの円筒状反応器の底表面上に流

下延展させた(反応器は予め70℃に保持しておいた)。数秒後に重合が開始され、約1分以内に反応が完結し、重合熱で発泡した乾燥ポリマーが得られ、これを粉砕して粉末状ポリマーとした。

実施例及び比較例

重合例A~Fに於いて、モノマーを調製する際に、次亜リン酸化合物及び必要に応じて架橋剤を所定量添加し、前記重合例に従って高吸水性ポリマーを製造した(実施例1~26)。

第1表に、次亜リン酸化合物の種類及び添加量、架橋剤の種類及び添加量についてまとめた。

尚、次亜リン酸ナトリウムを添加せず重合例A~Fに従って製造した高吸水性ポリマーを比較例(比較例1~6)とし、第2表にまとめた。



第 1 表

	重合例	次亜リン酸化合物		架橋剤 ^{*)}	
		種 類	添加量 (ppm 対モノマー 水溶液)	種 類	添加量 (% 対モノマー 水溶液)
実施例 1	A	次亜リン酸 ナトリウム	150	MBAA	0.034
実施例 2	A		300	MBAA	0.034
実施例 3	A		300	MBAA	0.017
実施例 4	A		300	MBAA	0.009
実施例 5	A		300	A-800	0.081
実施例 6	A	次亜リン酸	100	MBAA	0.034
実施例 7	A	次亜リン酸	225	MBAA	0.034
実施例 8	A	次亜リン酸	300	MBAA	0.034
実施例 9	B	次亜リン酸 ナトリウム	200	MBAA	0.010
実施例 10	B		400	MBAA	0.010
実施例 11	B		400	MBAA	0.005
実施例 12	B		400	MBAA	0.003
実施例 13	B		400	A-800	0.027
実施例 14	B	次亜リン酸	150	MBAA	0.010
実施例 15	B	次亜リン酸	400	MBAA	0.010
実施例 16	B	次亜リン酸	500	MBAA	0.010
実施例 17	C	次亜リン酸 ナトリウム	50	—	—
実施例 18	C		100	—	—
実施例 19	C		150	MBAA	0.010
実施例 20	C		150	A-800	0.022
実施例 21	D		50	—	—
実施例 22	D		100	—	—
実施例 23	E		300	TMPTA	0.167
実施例 24	E		600	MBAA	0.073
実施例 25	F		600	MBAA	0.014
実施例 26	F		1000	MBAA	0.014

*) MBAA...N, N'-メチレンビスアクリルアミド
 A-800...ポリエチレングリコールジアクリレート (n=14)
 TMPTA...トリメチロールプロパントリアクリレート

第 2 表

	重合例	次亜リン酸ナトリウム添加量 (ppm 対モノマー 水溶液)	架橋剤 ^{*)}	
			種 類	添加量 (% 対モノマー水溶液)
比較例 1	A	—	MBAA	0.034
比較例 2	B	—	MBAA	0.010
比較例 3	C	—	—	—
比較例 4	D	—	—	—
比較例 5	E	—	TMPTA	0.167
比較例 6	F	—	MBAA	0.014

第 3 表および第 4 表は、第 1 表、第 2 表に示した実施例 1～26 及び比較例 1～6 によって重合させた高吸水性ポリマーの吸水能力およびゲル強度の結果を示すものである。

第 3 表および第 4 表に示される結果からも明らかに、本発明において製造された高吸水性ポリマーは、吸水能力が大きく、ゲル強度も強いものである。

第 3 表

	吸水能力 (g/g-ポリマー)			ゲル強度 (g/cm ²)
	純 水	人 工 尿	0.9%生 理食塩水	
実施例 1	835	51.3	73.4	16.4
実施例 2	1011	62.2	89.0	14.7
実施例 3	1370	85.5	122.4	12.4
実施例 4	1430	49.0	77.3	7.6
実施例 5	984	61.3	84.6	13.1
実施例 6	852	50.8	72.9	14.3
実施例 7	1009	65.4	91.2	13.9
実施例 8	1025	64.9	90.2	14.8
実施例 9	910	46.2	66.3	15.2
実施例 10	1092	55.5	80.1	13.6
実施例 11	1138	64.4	93.0	10.8
実施例 12	1890	44.5	88.9	9.2
実施例 13	1006	52.1	75.9	12.6
実施例 14	916	47.4	68.4	15.1
実施例 15	1101	56.7	81.5	12.2
実施例 16	1123	54.4	80.9	12.7
実施例 17	861	41.2	59.4	6.9
実施例 18	988	55.9	79.9	5.9
実施例 19	794	41.2	59.4	6.8
実施例 20	776	40.6	58.0	6.1
実施例 21	803	40.6	57.2	7.2
実施例 22	945	53.2	74.6	6.4
実施例 23	606	49.2	70.3	9.1
実施例 24	585	48.8	69.7	8.8
実施例 25	921	61.3	87.6	9.1
実施例 26	1042	77.2	101.3	6.5

第 4 表

	吸水能力 (g/g-ポリマー)			ゲル強度 (g/cm ²)
	純 水	人 工 尿	0.9%生 理食塩水	
比較例 1	645	39.7	48.0	11.8
比較例 2	589	34.5	52.6	8.6
比較例 3	453	25.5	36.4	5.8
比較例 4	425	24.0	35.7	6.2
比較例 5	302	33.6	41.4	9.4
比較例 6	488	41.6	53.5	8.6

出願人代理人 佐 藤 一 雄

手続補正書

平成 2 年 6 月 20 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1 事件の表示

平成 1 年特許願第 121685 号

2 発明の名称

高吸水性ポリマーの製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
(605) 三菱油化株式会社

4 代理人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
[電話東京 (211)2321 大代表]

0428 井理士 佐 藤 一

5 補正により する請求項の数

6 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の
詳細な説明」の各欄

7 補正の内容

明細書を下記の通り補正する。

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正。

(2) 第4頁第4行

「ポリアクリル酸」を「実質的に水不溶性のポリ
アクリル酸」と補正。

(3) 第4頁第15～19行

「即ち、～ものである。」を「即ち、本発明によ
る高吸水性ポリマーの製造法は、アクリル酸及び
そのアルカリ金属塩を主成分とする水溶性モノマ
ーを重合させて実質的に水不溶性の高吸水性ポリ
マーを製造するに際して、重合時に次亜リン酸化
化合物を共存させること、を特徴とするものであ
る。」と補正。

特許請求の範囲

アクリル酸及びそのアルカリ金属塩を主成分と
する水溶性モノマーを重合させて実質的に水不溶
性の高吸水性ポリマーを製造するに際して、重合
時に次亜リン酸化合物を共存させることを特徴と
する、高吸水性ポリマーの製造法。

This Page Blank (uspto)